

09/868311

PCT/JP99/07082

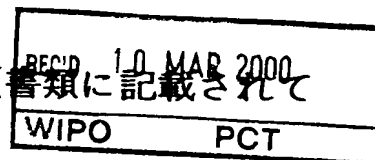
日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

24.01.00

と

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。



This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 1 月 1 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 2 4 2 4 2 号

出 願 人

Applicant (s):

財団法人石油産業活性化センター  
コスモ石油株式会社

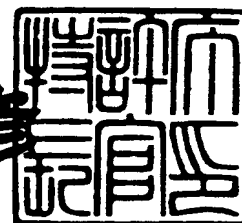
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 0 年 2 月 2 5 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 0 9 6 5 8

【書類名】 特許願  
【提出日】 平成11年11月15日  
【整理番号】 COSM1101  
【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿  
【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 木村 孝夫

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 大塩 敦保

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 川村 高宏

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社  
研究開発センター内

【氏名】 萩原 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 590000455

【氏名又は名称】 財団法人石油産業活性化センター

【代表者】 出光 昭

【特許出願人】

【識別番号】 000105567

【氏名又は名称】 コスモ石油株式会社

【代表者】 岡部 敬一郎

【代理人】

【識別番号】 100070161

【弁理士】

【氏名又は名称】 須賀 総夫

【電話番号】 03-3534-1980

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第359734号

【出願日】 平成10年12月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008899

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9500652

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして 1～3 質量%含有させるとともに、パラジウム 0.05～10 質量%を担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が  $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒。

【請求項 2】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして 1～3 質量%含有させるとともに、パラジウム 0.05～10 質量%および白金 0.05～10 質量%を担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が  $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒。

【請求項 3】 白金とパラジウムとの割合 (Pt/Pd 原子比) が、0.1～4 である請求項 2 の触媒。

【請求項 4】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして 1～3 質量%含有させるとともに、ニッケルを 0.05～10 質量%担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が  $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用の触媒。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載した水素化脱硫異性化用の触媒を製造する方法であって、水酸化ジルコニウムを、これに硫酸根を与える処理剤で処理したのち、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、550～800℃の温度で焼成することからなる製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載した水素化脱硫異性化用の触媒を製造する方法であって、水酸化ジルコニウムを、これに硫酸根を与える処理剤で処理したのち、550～800℃の温度における焼成を行ってから、

パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、300～700℃の温度で焼成することからなる製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし4のいずれかに記載した水素化脱硫異性化用の触媒を製造する方法であって、水酸化ジルコニウムに硫酸根を与える物質を混練し、550～800℃の温度における焼成を行なった後、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、300～700℃の温度で焼成することからなる製造方法。

【請求項8】 請求項1ないし4のいずれかに記載した水素化脱硫異性化用の触媒を製造する方法であって、水酸化ジルコニウムに、硫酸根を与える物質と、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物とを混練し、550～800℃の温度で焼成することからなる製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の水素化脱硫と異性化とを同時に達成することが可能であって、従来技術にくらべて簡単な設備で使用でき、経済的な、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒に関し、その触媒の製造方法にも及ぶ。

【0002】

【従来の技術】

軽質炭化水素油の異性化は、石油精製工業および石油化学工業の分野で従来から広く行なわれている技術である。とくに近年、自動車および航空機のエンジンの高性能化に伴い、燃料として使用されるガソリンには高いオクタン価が要求され、それに応えるために、異性化が重要になってきている。これまでも、ガソリンの軽質基材のひとつとして、軽質炭化水素油であるライトナフサを異性化してオクタン価を向上させた、いわゆる異性化ガソリンが用いられている。

【0003】

軽質炭化水素油を異性化する方法については、従来から数多くの研究がなされており、異性化反応に用いる触媒も種々のものが知られているが、その中で最も

有用な異性化触媒として、固体酸触媒を挙げることができる。固体酸触媒の製造方法およびそれを用いた異性化方法は、たとえば特公平 5 - 2 9 5 0 3 号公報、特公平 6 - 2 9 1 9 9 号公報に開示されている。

## 【0 0 0 4】

しかし、原油を蒸留した留分のままであるライトナフサのような軽質炭化水素油には、有機硫黄化合物が通常 5 0 0 ~ 7 0 0 ppm 程度含まれていて、これが固体酸触媒の触媒毒となるため、ライトナフサを直接異性化することは、触媒寿命の点から、工業的实施に適するプロセスではなかった。現在実施されているプロセスでは、まず、ライトナフサを  $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$  などの水素化脱硫触媒で処理して有機硫黄化合物を硫化水素に変換し、この硫化水素を生成油から分離することによって硫黄含有量を数 ppm 以下に低減させた脱硫ライトナフサを取得し、その後、これを異性化原料油として用いるという、二段階の操作を行なう。つまり、現行の軽質炭化水素油の異性化プロセスにおいては、水素化脱硫工程が異性化工程の前段に必要不可欠である。

## 【0 0 0 5】

もし、軽質炭化水素油の異性化に使用する触媒を、水素化脱硫と異性化とを同時に達成することができるものに置き換えることができれば、異性化プロセスに必要な不可欠であった水素化脱硫工程を省略することができ、従来技術にくらべてより簡単な設備で、経済的に異性化を行なうことが可能になる。具体的には、既存の軽質炭化水素油の異性化反応塔に耐硫黄性を有する異性化触媒を充填し、異性化の原料油として有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油を供給して、水素化脱硫および異性化反応を同時に行なえるようにすることが望ましい。

## 【0 0 0 6】

発明者らは、このような要望に応えることを意図して研究した結果、ある種の固体酸触媒が、炭化水素の異性化活性のみならず有機硫黄化合物に対する脱硫活性をも有し、耐硫黄性に優れた異性化触媒として役立つことを見出した。

## 【0 0 0 7】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発明者らの得た上記の新しい知見を生かし、簡便な設備によ

り経済的に、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを同時に達成することができる触媒と、その好適な製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化用触媒は、ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%含有させるとともに、パラジウムまたはニッケルを0.05～10質量%担持させ、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする。

【0009】

上記の触媒において、パラジウムを含有する触媒には、さらに白金を0.05～10質量%担持させたものも有用である。この場合、白金とパラジウムの割合(Pt/Pd原子比)は、0.1～4が好適である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明による水素化脱硫異性化用触媒の第一の態様は、上記のようにジルコニウムの酸化物または水酸化物を担体とし、これに硫酸根を硫黄分にして1～3質量%含有させるとともに、パラジウムを0.05～10質量%担持させた態様である。好ましいパラジウム担持量は、0.1～5質量%である。パラジウム担持量が0.05質量%未満では脱硫活性が発現せず、一方、10質量%より多いとパラジウムの分散性が悪くなり、かえって活性が低下することがある。

【0012】

本発明による水素化脱硫異性化用触媒の第二の態様は、パラジウムを含有する触媒に白金を添加することにより、異性化活性をより高くしたものである。この態様において、白金の添加量が0.05質量%未満では白金を添加する効果が得られず、一方、10質量%を超えると白金の分散性が悪くなって、異性化活性がむしろ低くなる可能性がある。パラジウムに白金を添加する場合、両者の存在割

合 (Pt/Pd 原子比) は、0.1~4 の範囲内が好適である。より好ましい範囲は、Pt/Pd = 0.15~2 である。

#### 【0013】

本発明による水素化脱硫異性化用触媒の第三の態様は、第一の態様におけるパラジウムに代えてニッケルを、上記の担体に、0.05~10 質量% 担持させた態様である。ニッケルの担持量が0.05 質量% では、パラジウム担持触媒と同様、ニッケル量が少なくて活性が発現しない。これに対しニッケル担持量が10 質量% より多いと、ニッケルの分散性が悪くなって金属粒子の粒径が大きくなるため、かえって活性が低いことがあり得る。好ましいニッケル担持量の範囲は、0.1~5 質量% である。

#### 【0014】

担体に与える硫酸根 ( $\text{SO}_4$ ) の量は、硫黄 (S) 分として1~3 質量%、好ましくは1.5~2 質量% である。硫酸根量が硫黄分として1 質量% に達しないと、触媒の酸性度が低いため固体超強酸性が弱く、異性化触媒としての活性が不十分である。3% を超える多量になると、ジルコニアの表面を硫酸根が過剰に覆って積み重なり、活性点をつぶしてしまうため、活性が低下する。

#### 【0015】

X線回折分析によれば、担体が酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) である場合、その結晶構造には正方晶と単斜晶とが存在する。触媒担体として有用なものは正方晶であり、単斜晶構造の割合が高いと、触媒活性が低くなってしまう。酸化ジルコニウム中の単斜晶構造と正方晶構造の存在比は、触媒のX線回折ピークを測定し、CuK $\alpha$ 線による $2\theta = 28.2$  (単斜晶構造の主ピーク) のピークと $2\theta = 30.2$  (正方晶構造の主ピーク) とのX線回折ピーク積分強度比をもって定める。このようにして酸化ジルコニウム中の単斜晶構造と正方晶構造の存在比を算出したときに、その値が、単斜晶/正方晶 = 20/80~0/100 の範囲にあることが好ましい。より好ましい範囲は、10/90~0/100 である。

#### 【0016】

本発明の触媒は、550~800℃ で焼成して安定させた後、BET法により測定した比表面積が、50~150  $\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあることが必要である。一



般に触媒の比表面積は、焼成を高い温度で、また長時間にわたって行なうほど小さくなり、この逆に、低い温度で、また短い時間行なうほど大きい傾向にある。比表面積が  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  未満では、担持された金属の分散性が悪く、水素化異性化のための活性点も少数に止まる。その上、ジルコニウム酸化物の結晶構造も、単斜晶と正方晶の比率が  $20/80$  よりも大きくなりがちであって、好ましくない。触媒中の硫酸根の含有量も、硫黄分にして 1 質量% 以上を確保することが困難になり、その結果、固体超強酸性が発現しない。一方、比表面積が  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えるものは、焼成によるジルコニウム酸化物の結晶化が進まず、その中の酸化ジルコニウム正方晶構造の割合が低いために、水素化脱硫異性化の活性が低い値に止まる。

#### 【0017】

本発明の触媒の製造方法には、とくに限定はなく、硫酸根を与え、またパラジウム、白金またはニッケルを担持させる方法も、順序も任意であるが、好適なのは、次にあげるような製造方法である。

#### 【0018】

第一の製造方法は、水酸化ジルコニウムを、これに硫酸根を与える処理剤で処理したのち、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度で焼成することからなる。

#### 【0019】

第二の製造方法は、水酸化ジルコニウムを、これに硫酸根を与える処理剤で処理し、いったん  $550 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度で焼成したのち、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、ついで  $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度において再度焼成することからなる。

#### 【0020】

第三の製造方法は、水酸化ジルコニウムに硫酸根を与える物質を混練し、 $550 \sim 800^\circ\text{C}$  の温度における焼成を行なった後、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物を含浸させ、ついで  $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度で再度焼成することからなる。

【0021】

第四の製造方法は、水酸化ジルコニウムに、硫酸根を与える物質と、パラジウム化合物、パラジウム化合物および白金化合物、またはニッケル化合物とを混練し、550～800℃の温度で焼成することからなる。

【0022】

ジルコニウムの酸化物または水酸化物である担体に硫酸根を与える処理剤としては、0.1～5Nの硫酸、0.1～10モル濃度の硫酸アンモニウム水溶液等が代表的である。これらの処理剤は、担体に対して1～10倍の量を使用する。

【0023】

硫酸根を与えるには、液体の処理剤を用いる方法に限らず、固体の処理剤を担体と混練することによってもよく、焼成安定化を経て、同様の効果を挙げることができる。混練の手段は、一般に触媒製造に使用されているニーダーであれば、どのようなものでも支障ない。混練に当たっては、適宜の液体たとえば水、エタノール、イソプルパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを添加する。担体材料、硫酸根処理剤および液体をニーダーに装入する順序には、とくに制限はない。混練の温度や時間も、触媒の性能が影響を受けない範囲であれば、別段制約されない。

このほか、硫化水素や亜硫酸ガスのような処理剤を用いて、焼成安定化処理の後に硫酸根を与えることによっても、同様な効果をあげることができる。

【0024】

触媒に金属を担持させる方法は、金属としてパラジウムを例にとれば、その塩化物、硫酸塩、硝酸塩、テトラアミンパラジウム錯体などの水溶液に担体を浸漬し、引き上げて乾燥する含浸法が代表的である。水溶液の含浸でなく、担持させようとする金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等を、上記の担体と硫酸根処理剤との混練時に混合することによっても、金属の担持は可能である。

【0025】

焼成は、担体を安定化させることが主たる目的であって、酸化性の雰囲気下に、550～800℃の範囲、好ましくは600～750℃の範囲の温度に、0.5～10時間加熱することによって行なう。焼成温度が550℃未満では、ジル

コニウム化合物中に含まれる水酸化ジルコニウムの割合が多く、正方晶のジルコニウム酸化物の占める割合が少ないため固体酸の性質が発現せず、触媒に水素化脱硫異性化の活性が生じない。一方、高温で焼成すると水酸化物は減るが、温度が 800℃ を超えると、単斜晶の酸化ジルコニウムの占める割合が多くなり、触媒活性にとって好ましくない。また硫酸根も脱離して行くため、触媒中の硫黄分の量が 1 質量% 未満になり、固体酸強度が低下してしまう。さらに Pd 等の担持金属のシンタリングも起こり、水素化脱硫異性化の活性点が減少する。なお、触媒の焼成を還元雰囲気で行なうと、Pd 等の金属または金属化合物の上で硫酸根の結合状態が変化したり、還元分解に起因すると思われる硫酸根の減少が起こったりすることによって、触媒活性が低下する。

## 【0026】

焼成は、金属を担持させる前に行なってもよいし、後に行なってもよい。金属を担持させる前に焼成を行なう場合でも、安定化のための焼成は、正方晶構造の酸化ジルコニウムが得られるような条件で行なう。その条件は、前記のように、温度 550～800℃、好ましくは 600～750℃ であり、時間は 0.5～10 時間である。焼成を金属の担持に先立たせた場合は、金属の担持の後に、さらに 300～700℃、好ましくは 500～600℃ に加熱する再度の焼成を行なうと、触媒の活性化をはかることが好ましい。この触媒活性化のために行なう焼成の好適温度は、担持させようとする金属、より踏み込んでいえば含浸させる金属化合物の分解温度（実際上は酸化物になる温度）によって異なる。例を挙げれば、PdCl<sub>2</sub> を含浸させた場合は 600℃ 程度が必要であり、Pd(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> の含浸ならば 300℃ を少し上回れば足りる。

## 【0027】

本発明の触媒は、上記した焼成すなわち担体安定化のための加熱処理、またはそれと、後続する触媒活性化のために行なう、より低い温度範囲における加熱処理によって使用可能になるが、触媒活性を安定して得るためには、脱硫異性化反応への使用に先立って、活性安定化のための前処理を施すことが好ましい。前処理は、触媒をまず 100～500℃ の温度に 1～5 時間維持して乾燥し、ついで 100～400℃ の温度で還元処理することからなる。

## 【0028】

得られた本発明の触媒は、必要に応じてアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、ボリア、チタニア、活性炭等を混合して使用することもできる。触媒の形状にはとくに限定がなく、通常この種の触媒に用いられている種々の形状、たとえば打錠成型、押出成型により得られる円柱状、四葉型等を採用することができる。

## 【0029】

本発明の触媒を用いて、脱硫と同時に異性化させる原料油としては、原油の常圧蒸留装置から留出したライトナフサ、同じく原油の常圧蒸留装置から留出したホールナフサから分離したライトナフサ、またはライトナフサにマーロックス処理を施したマーロックスナフサなどの、有機硫黄を含有する軽質炭化水素油が好適である。とくに好適な原料油は、ASTM蒸留温度が25～130℃、好ましくは25～110℃のライトナフサである。有機硫黄の含有量についていえば、700質量ppm以下、好ましくは10～500質量ppm、さらに好ましくは10～200質量ppm程度のライトナフサが好適に使用できる。硫黄分が数ppmまたはそれ以下の軽質炭化水素油を原料として使用できることは、いうまでもない。

## 【0030】

ライトナフサに含まれている有機硫黄化合物の代表例を挙げれば、チオール化合物( $R-SH$ )として2-プロパンチオール $(CH_2)_2CH-SH$ 、エタンチオール $C_2H_5-SH$ 、スルフィド化合物( $R-S-R$ )としてメチルエチルスルフィド $CH_3-S-C_2H_5$ 、ジスルフィド化合物( $R-SS-R$ )としてエチルイソプロピルジスルフィド $C_2H_5-SS-CH(CH_3)_2$ などである。本発明の触媒を用いれば、これらの硫黄化合物を、原料油の異性化と同時に水素化分解して、脱硫を行なうことができる。

## 【0031】

触媒活性をより長期にわたり維持するためには、用いるライトナフサ中の芳香族、不飽和炭化水素および高級炭化水素の量は少ない方がよい。ベンゼン量は5 vol.%以下、できれば3 vol.%以下、ナフテン量は12 vol.%以下、できれば9 vol.%以下、C7化合物は15 vol.%以下、できれば10 vol.%以下とする。

## 【0032】

脱硫異性化の反応条件は、

反応温度：140～400℃、好ましくは160～300℃、より好ましくは180～220℃

反応圧力：1.0～4.5MPa、好ましくは1.4～3.5MPa

LHSV：1.0～10h<sup>-1</sup>、好ましくは1.0～5h<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub>/Oil比：1～3mol/mol、好ましくは1.5～2.5mol/mol

である。反応温度が140℃より低いと触媒の寿命が短くなり、一方、400℃以上では固体超強酸性を発現している硫酸根が水素により還元・分解され、触媒の酸強度が低下する結果、水素化脱硫も異性化反応も進行しなくなる。そのほかの条件すなわち反応圧力、LHSV、H<sub>2</sub>/Oil比は、従来行なわれている軽質炭化水素油の異性化反応の条件とほぼ同様である。

#### 【0033】

本発明の触媒は、水素化脱硫異性化触媒として、従来の異性化触媒と置き換えて使用することができる。すなわち、軽質炭化水素油中の有機硫黄化合物を水素化脱硫して硫化水素に変換し、硫黄分を数ppm以下に低減する脱硫と同時に、直接異性化を行なうことが可能である。これにより、オクタン価を向上させた生成油を、一工程で得ることができる。

#### 【0034】

本発明の触媒は、下記の条件で行なう反応試験により算出される「チオフェン脱硫率」にして、60%以上の性能を発揮する。

(反応原料) チオフェン含有n-ヘキサン(硫黄含有量：500質量ppm)

(反応条件) 反応温度：200℃

反応圧力：1.0MPa

LHSV：5h<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub>/Oil比：1mol/mol

(チオフェン脱硫率) 反応開始後4～5時間の間に生成した生成油を高压セパレータ(－50℃に冷却)で捕集し、捕集した生成油5mLと、NaHCO<sub>3</sub>水溶液(濃度0.6mol/L)5mLとを混合し、30秒以上攪拌してからその上澄みを採取し、JIS K 254

1に定める「原油および石油製品硫黄分試験方法・微量電量滴定式酸化法」によりその硫黄量を測定する。

$$\text{チオフェン脱硫率}(\%) = \frac{(\text{原料油中の硫黄量} - \text{反応生成油中の硫黄量})}{(\text{原料油中の硫黄量}) \times 100}$$

【0035】

【実施例】

下記の触媒A～M（実施例）、および触媒N（比較例）を製造した。触媒A～J、MおよびNは、実施例1の（1）および（2）のようにして硫酸根含有水酸化ジルコニアを用意し、これに各種のパラジウム塩（白金塩、ニッケル塩）の水溶液を含浸させ、乾燥して焼成する手順に従った。触媒KおよびLは、実施例1の（1）のようにして水酸化ジルコニアを用意し、以下は同様に、各種のパラジウム塩水溶液を含浸させ、乾燥して焼成する手順に従った。

【0036】

実施例1：触媒A

（1） $\text{Zr}(\text{OH})_4$ の調製

市販のオキシ塩化ジルコニウム $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の1000gを4Lの蒸留水に溶かし、攪拌しながら、そこへ25%アンモニア水 $\text{NH}_3\text{aq.}$ を滴下して、水酸化ジルコニウム $\text{Zr}(\text{OH})_4$ を沈殿させた。水溶液のpHを9.0になるように調整し、沈殿した水酸化ジルコニウムを濾過して分離した。濾過後、蒸留水でよく洗浄し、110℃で一昼夜乾燥させ、水酸化ジルコニウム490gを得た。

（2） $\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$ の調製

上記のようにしてオキシ塩化ジルコニウムから調製した水酸化ジルコニウムの400gを1N-硫酸4000gに入れ、30分間攪拌した。攪拌後、濾過して固体分を110℃で一昼夜乾燥し、硫酸根を含有する水酸化ジルコニウム $\text{SO}_4/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 452gを得た。

（3） $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ の調製

塩化パラジウム $\text{PdCl}_2 \cdot 8\text{g}$ を塩酸に溶かした溶液に、硫酸根を与えた水酸化ジルコニウム190gを入れ、Pd塩を含浸させた。110℃で一昼夜乾

燥した後、マッフル炉に入れて600℃で3時間焼成し、Pd担持硫酸根含有ジルコニアPd/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>135gを得た。

【0037】

実施例2：触媒B

硫酸パラジウムPdSO<sub>4</sub>1.9gを溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム200gを入れて、Pd塩を含浸させた。以下、実施例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd担持硫酸根含有ジルコニアPd/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>140gを得た。

【0038】

実施例3：触媒C

硝酸パラジウムPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>1.8gを溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム166gを入れてPd塩を含浸させ、以下は実施例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd担持硫酸根含有ジルコニアPd/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>120gを得た。

【0039】

実施例4：触媒D

テトラアンミンパラジウムクロライドモノハイドレートPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oの2.0gを溶かした水溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム139gを入れてPd塩を含浸させ、以下は実施例1と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd担持硫酸根含有ジルコニアPd/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>100gを得た。

【0040】

実施例5：触媒E

塩化パラジウムPdCl<sub>2</sub>1.4gを水10gに入れ、得られた分散液にアンモニア水を27.4g滴下し、超音波を10分間かけて溶解させた（これを溶液①とする）。別に、塩化白金酸六水和物H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oの1.2gを水10gに溶かしたもののヘアンモニア水を7.4g滴下し、55℃の湯せんで温めながら攪拌し、溶解した（これを溶液②とする）。溶液①と溶液②とを混合した溶液（pH11.6）に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム211.2gを入れ、Pd塩およびPt塩を含浸させた。以下は実施例1と同様に乾燥および焼

成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> 150g を得た。

【0041】

実施例 6：触媒 F

実施例 5 において溶液①と溶液②とを混合した溶液の pH を 10.5 に調整したほかは実施例 5 と同様にして触媒を製造し、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> 150g を得た。

【0042】

実施例 7：触媒 G

実施例 5 において溶液①と溶液②とを混合した溶液の pH を 0.8 に調整したほかは実施例 5 と同様にして触媒を製造し、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> 150g を得た。

【0043】

実施例 8：触媒 H

塩化パラジウム PdCl<sub>2</sub> 1.5g を水 20g に入れ、濃塩酸を 30cc 滴下し超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液③とする）。別に、塩化白金酸六水和物 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O の 1.6g を水 10g に溶かした（これを溶液④とする）。溶液③と溶液④とを混合した溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 172.9g を入れ、Pd 塩および Pt 塩を含浸させた。以下は実施例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア Pd/Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> 123g を得た。

【0044】

実施例 9：触媒 I

塩化パラジウム PdCl<sub>2</sub> 4.1g を水 20g に入れ、濃塩酸を 60cc 滴下し超音波を 10 分間かけて溶解させた（これを溶液⑤とする）。別に、塩化白金酸六水和物 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O の 1.6g を水 10g に溶かした（これを溶液⑥とする）。溶液⑤と溶液⑥とを混合した溶液に、上記の硫酸根含有水酸化ジルコニウム 174.2g を入れ、Pd 塩および Pt 塩を含浸させた。以下は実施例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pd/Pt 担持硫酸根含有ジルコニア P



$\text{Pd} / \text{Pt} / \text{SO}_4 / \text{ZrO}_2$  124 g を得た。

【0045】

実施例 10：触媒 J

実施例 1 に示した方法で用意した硫酸根含有水酸化ジルコニウム 121 g を、マッフル炉中 600℃ に 3 時間加熱処理することにより安定化させ、硫酸根含有ジルコニア 85 g を得た。塩化パラジウム  $\text{PdCl}_2$  1.9 g を塩酸に溶かした溶液に、上記の硫酸根含有ジルコニア 85 g を入れ、Pd 塩を含浸させた。110℃ で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で 550℃ に 2 時間焼成し、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア  $\text{Pd} / \text{SO}_4 / \text{ZrO}_2$  83 g を得た。

【0046】

実施例 11：触媒 K

実施例 1 の (1) に示した方法で用意した水酸化ジルコニウム 112 g に市販の硫酸アンモニウム 29 g を添加し、攪拌羽根のついたニーダーで水を加えながら 1 時間混練した。得られた硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 110℃ で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で 600℃ に 3 時間焼成して安定化させ、硫酸根含有ジルコニア 91 g を得た。塩化パラジウム 2.0 g を塩酸に溶かした溶液に、上記の硫酸根含有ジルコニア 85 g を入れ、Pd 塩を含浸させた。110℃ で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で 550℃ に 2 時間焼成し、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア  $\text{Pd} / \text{SO}_4 / \text{ZrO}_2$  89 g を得た。

【0047】

実施例 12：触媒 L

実施例 1 の (1) に示した方法で用意した水酸化ジルコニウム 120 g に市販の硫酸アンモニウム 31 g とテトラアンミンパラジウムクロライドモノハイドレート 1.8 g とを添加し、攪拌羽根のついたニーダーで、水を加えながら 1 時間混練した。得られた硫酸根含有水酸化ジルコニウムを 110℃ で一昼夜乾燥した後、マッフル炉で 600℃ に 3 時間焼成して安定化させ、Pd 担持硫酸根含有ジルコニア  $\text{Pd} / \text{SO}_4 / \text{ZrO}_2$  93 g を得た。

【0048】

実施例 13：触媒 M

実施例 1 の (1) および (2) に従って用意した硫酸根含有水酸化ジルコニウム 150 g を、硫酸ニッケル  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 33.6 g を溶かした水溶液に入れ、Ni 塩を含浸させた。以下は実施例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Ni 担持硫酸根含有ジルコニア  $\text{Ni}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  115 g を得た。

【0049】

比較例 1：触媒 N

塩化白金酸六水和物  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の 1.5 g を溶かした水溶液に、硫酸根含有水酸化ジルコニウム 168 g を入れ、Pt 塩を含浸させた。以下は実施例 1 と同様に乾燥および焼成を行なって、Pt 担持硫酸根含有ジルコニア  $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  119 g を得た。

【0050】

触媒 A～N の物性試験結果を、表 1 にまとめて示した。比表面積の測定には、日本ベル（株）製の高精度全自動ガス吸着装置「BELS ORP28」を使用した。触媒中の硫黄分の定量は、試料を酸素気流中で燃焼させ、試料中に含まれている S を酸化させて  $\text{SO}_2$  にし、水分とダストを除去した後、赤外吸収検出器たとえばソリッド・ステート型の検出器により検出することにより行なった。この分析方法によれば、試料中の硫黄分量を 0.001～99.99% の濃度範囲で求めることができる。分析装置は、LECO 社の SC-132 硫黄分分析計を用いた。

【0051】

表 1 触媒の物性（その 1）

	触媒 A	触媒 B	触媒 C	触媒 D
触媒の構成	$\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	$\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	$\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	$\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$
担持物質	$\text{PdCl}_2$	$\text{PdSO}_4$	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$
焼成条件	600℃×3h	600℃×3h	600℃×3h	600℃×3h
比表面積(㎡/g)	134	133	138.4	132.4
硫黄分(質量%)	1.93	1.7	2.01	1.73
金属元素分析値(質量%)				
Pd	0.55	0.36	0.33	0.52

P t

N i

ZrO<sub>2</sub>結晶構造比

単斜晶／正方 3.5/96.5 3.7/96.3 4.1/95.9 4.3/95.7

【0 0 5 2】

表 1 触媒の物性（その2）

	触媒 E	触媒 F	触媒 G
触媒の構成	Pd/Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Pd/Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Pd/Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>
担持物質	PdCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PdCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PdCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
焼成条件	600℃ × 3h	600℃ × 3h	600℃ × 3h
比表面積(■ <sup>2</sup> /g)	119.1	113.9	103.2
硫黄分(質量%)	1.52	1.39	1.37
金属元素分析値(質量%)			
P d	0.38	0.39	0.36
P t	0.18	0.22	0.16
N i			

ZrO<sub>2</sub>結晶構造比

単斜晶／正方晶 4.5/95.5 4.6/95.4 5.2/94.8

【0 0 5 3】

表 1 触媒の物性（その3）

	触媒 H	触媒 I	触媒 J
触媒の構成	Pd/Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Pd/Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Pd/Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>
担持物質	PdCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PdCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	PdCl <sub>2</sub>
焼成条件	600℃ × 3h	600℃ × 3h	600℃ × 3h
比表面積(■ <sup>2</sup> /g)	149	144.9	103
硫黄分(質量%)	1.96	1.9	1.64
金属元素分析値(質量%)			
P d	0.52	1.5	1.0
P t	0.39	0.39	

Ni

ZrO<sub>2</sub>結晶構造比

単斜晶／正方晶      4.0/96.0                      3.5/96.5                      3.6/96.4

【0 0 5 4】

表 1      触媒の物性（その4）

	触媒 K	触媒 L	触媒 M	触媒 N
触媒の構成	Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Ni/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>
担持物質	PdCl <sub>2</sub>	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	NiSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
焼成条件	600℃×3h	600℃×3h	750℃×1.5h	600℃×3h
比表面積(■2/g)	134	121.5	120	144.6
硫黄分(質量%)	2.11	2.04	1.74	1.64
金属元素分析値(質量%)				
P d	0.99	0.58		
P t				0.35
N i			4.8	

ZrO<sub>2</sub>結晶構造比

単斜晶／正方晶      5.5/94.5                      4.6/95.4                      3.6/96.4                      3.1/96.9

【0 0 5 5】

〔触媒使用例〕    軽質炭化水素油の脱硫異性化反応

触媒充填容量が3～100mlの固定床流通式反応器を用いて軽質炭化水素油の脱硫異性化を行ない、触媒A～Nを評価した。反応条件は、次のとおりである：

反応圧力：1.47または2.96MPa

反応温度：185～200℃

LHSV：2.9または5h<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub>/Oil比：2mol/mol

原料：有機硫黄含有ライトナフサ3種－未洗ナフサおよびマーロックスナフサ（1）および（2）、沸点範囲25～110℃（ASTM蒸留）ならびに硫黄化合物（(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>）添加n－ペンタン（硫黄分200～300質量ppm程度）

## 【0056】

ライトナフサの他の性状は、表2に示すとおりである。

表2 ライトナフサの性状

原料油種	未洗ナフサ	マーロックス ナフサ(1)	マーロックス ナフサ(2)
C <sub>4</sub> 化合物	4. 6 2	1. 0 7	2. 7 2
C <sub>5</sub> 化合物	4 8. 3 9	5 1. 7 6	5 1. 7 3
C <sub>6</sub> 化合物	4 2. 5 1	4 2. 7 3	3 7. 8 7
C <sub>7</sub> 化合物	4. 3 1	4. 4 3	7. 7 2
C <sub>8</sub> 化合物	0. 1 6	0. 0 1	0. 4 3
C <sub>9</sub> 化合物	0. 0 1	0	0
ナフテン類	5. 8 5	8. 5	8. 3 2
芳香族類	1. 2 1	1. 3 6	1. 5 3
硫黄分(ppm)	4 3 8	1 2 4	2 2 0
密度(g/cm <sup>3</sup> , 15℃)	0.6523	0.6558	0.6553
計算オクタン価	6 8	7 0. 3	6 9. 9

## 【0057】

ライトナフサの異性化率を表3および4に示し、有機硫黄化合物を添加した炭化水素油の異性化率を、表5および6に示す。ここで「異性化率」は、下記の式で定義される。

$$\text{異性化率(\%)} = (\text{生成油中の } i\text{-C } 5 \text{ の重量\%}) / (\text{生成油中の全C } 5 \text{ 化合物の重量\%の合計}) \times 100$$

## 【0058】

表3 マーロックスナフサの異性化(I)

ナフサ中の硫黄分 S = 1 2 4 ppm 沸点範囲 2 8. 1 ~ 9 1. 2℃

反応温度: 1 9 5℃ 反応圧力: 2. 9 6 MPa

LHSV: 2. 9 5 h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>/Oil比: 2 mol/mol

触媒	反応時間(時)	C 5 異性化率(%)	計算オクタン価
触媒 N: Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	3. 3	5 5. 2	7 5. 0

触媒 N: $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	2 3	4 7. 0	7 2. 3
触媒 N: $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	4 3	4 1. 1	7 0. 5
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	5	6 9. 7	7 9. 2
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	2 5	6 6. 0	7 8. 2
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	4 6	6 5. 4	7 8. 2
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	1 4 2	6 1. 9	7 7. 1
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	1 6 6	6 2. 1	7 7. 2
原 料		4 1. 0	7 0. 3

【0 0 5 9】

表 4 マーロックスナフサの異性化 (II)

ナフサ中の硫黄分  $\text{S} = 220 \text{ ppm}$  沸点範囲  $26. 0 \sim 101. 2^\circ\text{C}$ 

反応温度:  $195^\circ\text{C}$  反応圧力:  $2. 96 \text{ MPa}$ 
 $\text{LHSV} : 2. 9 \text{ h}^{-1}$   $\text{H}_2/\text{Oil}$  比:  $2 \text{ mol/mol}$ 

触 媒	反応時間 (時)	C 5 異性化率 (%)	計算オクタン価
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	5	6 7. 3	7 8. 7
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	2 3. 5	6 2. 2	7 7. 3
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	4 3. 5	6 1. 2	7 7. 0
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	1 3 9. 5	5 8. 2	7 6. 0
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	1 9 4. 5	5 6. 2	7 5. 4
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	3 3 1. 5	5 5. 6	7 5. 1
原 料		4 0. 8	6 9. 9

【0 0 6 0】

表 5 有機硫黄化合物添加 n-ペンタンの異性化 (その 1)

原料:  $\text{n-C}_5 + (\text{n-C}_3)_2\text{S}_2$  ( $\text{S} = 300 \text{ ppm}$ )

反応温度:  $200^\circ\text{C}$  反応圧力:  $1. 47 \text{ MPa}$ 
 $\text{LHSV} : 5 \text{ h}^{-1}$   $\text{H}_2/\text{Oil}$  比:  $2 \text{ mol/mol}$ 

触 媒	反応時間 (h)	C 5 異性化率 (%)
触媒 A: $\text{Pd}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ $\text{PdCl}_2$	2. 7	6 5. 5
	4. 0 5	6 5. 4

	7. 1	6 4. 5
触媒 B : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> PdSO <sub>4</sub>	2	6 6. 9
	5. 6 5	6 6. 6
	7. 2 8	6 5. 8
触媒 C : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2. 5	6 5. 9
	5. 5	6 1. 5
	8	6 1. 1
触媒 D : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3. 3 3	6 9. 4
	5. 6 7	7 0. 1
	6. 9 2	6 9. 7
触媒 E : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Pt/Pd=0.18/0.38	2. 3 2	7 0. 2
	4. 5 8	6 9. 6
	6. 7 3	6 9. 7
触媒 F : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Pt/Pd=0.22/0.39	2. 0 5	6 6. 0
	4. 0 3	6 7. 1
	7. 5 5	6 6. 9
触媒 G : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Pt/Pd=0.16/0.36	1. 8 2	6 8. 8
	3. 9 2	6 7. 5
	6. 5 8	6 6. 6
触媒 J : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	2. 4	6 4. 2
	4. 3 2	6 4. 4
	7. 2 1	6 3. 8
触媒 K : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub>	2. 0 4	6 7. 2
	4. 5 5	6 6. 2
	6. 9 2	6 6. 1
触媒 L : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2. 1 9	6 5. 4
	4. 8 7	6 4. 9
	7. 3 2	6 5. 1
触媒 M : Ni/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> NiSO <sub>4</sub>	3. 2 5	6 0. 9

	5. 9 8	6 1. 4
	8. 4 2	5 7. 3
触媒 N : Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	2. 1	2 2. 4
	4. 2	9. 4
	5. 3	3. 2

【 0 0 6 1 】

表 6 有機硫黄化合物添加 n-ペンタンの異性化 (その 2)

原料: n-C<sub>5</sub>+EtSMe (S=200ppm)

反応温度: 200℃ 反応圧力: 2. 96MPa

LHSV: 5 h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>/Oil比: 2 mol/mol

触 媒	Pt/Pd比	反応時間(h)	C5異性化率 (%)
触媒 A : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0/0.5	2	7 3. 2
		5	7 3. 3
		8	7 3. 3
触媒 H : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.39/0.52	2	7 2. 3
		5	7 2. 4
		8	7 2. 2
触媒 I : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.39/1.5	2	7 3. 5
		5	7 3. 4
		8	7 3. 4
触媒 N : Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	0.35/0	2	7 0. 8
		5	6 6. 7
		8	4 1. 6

【 0 0 6 2 】

有機硫黄化合物を添加した炭化水素油の脱硫率を、表 7 に示す。

表 7 チオフェン含有 n-ヘキサンの脱硫反応

原料: n-C<sub>6</sub>+チオフェン (S=500ppm)

反応温度: 200℃ 反応圧力: 1. 0MPa

LHSV: 5 h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>/Oil比: 1 mol/mol



触 媒	反応時間(h)	チオフェン脱硫率 (%)
触媒 A : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 ~ 5	9 8 . 2
触媒 H : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 ~ 5	9 7 . 5
触媒 I : Pt/Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 ~ 5	9 7 . 9
触媒 J : Pd/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 ~ 5	8 8 . 9
触媒 M : Ni/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 ~ 5	9 0 . 2
触媒 N : Pt/SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	4 ~ 5	3 3 . 5

## 【 0 0 6 3 】

上記した実施例のデータをみると、本発明に従う触媒 A ~ M を使用した場合には、反応生成油中の有機硫黄化合物を 6 0 % 以上、硫化水素に変換して除去する触媒性能が発揮できることが明らかであり、それから、有機硫黄化合物を高い濃度で含有する軽質炭化水素を対象に異性化反応を行なったときに、触媒のもつ異性化性能を長時間維持できることがわかる。これに対し、比較例の触媒 N を使用した場合には、脱硫性能が低いことに起因して、高濃度の有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素の異性化反応において、異性化率が時間の経過とともに低下してしまい、実用性のあるプロセスを構成することができない。

## 【 0 0 6 4 】

## 【発明の効果】

本発明の触媒は、軽質炭化水素油の異性化反応触媒として高い活性を有するだけでなく、耐硫黄性を有し、異性化反応条件において有機硫黄化合物も水素化脱硫することができる。このため、有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油の異性化に当たって、従来技術においては不可欠な前処理であった脱硫処理を行なう必要がなくなった、具体的にいえば、従来の異性化用の固定床触媒反応装置にこの触媒を充填して有機硫黄化合物を含有する軽質炭化水素油を、水素とともに流通させるだけで、異性化プロセスを完成することができる。従って本発明によれば、従来のものより簡易な設備を用い、低減されたランニングコストをもって、軽質炭化水素油の水素化脱硫異性化を実施することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硫黄を含有する軽質炭化水素油の脱硫と異性化とを行なって、硫黄含有量の低い異性化ガソリンを得る技術において、異性化の前処理工程として不可欠であった脱硫を異性化と同時に行なうことのできる触媒を提供し、それによって必要な設備を簡略化し、ランニングコストを低減すること。

【解決手段】 ジルコニウムの酸化物または水酸化物からなる担体に、硫酸根を硫黄分にして1～3質量%与えるとともに、パラジウムまたはニッケルを0.05～10質量%含有し（パラジウムを含有する触媒には、さらに白金を0.05～10質量%含有させることができる）、550～800℃の温度で焼成安定化させてなり、比表面積が50～150 $\text{m}^2/\text{g}$ である触媒。異性化ガソリンを得るには、この触媒に、硫黄分含有量700質量ppm以下の軽質炭化水素油と水素とを、温度：140～400℃、圧力：1.0～4.5MPa、LHSV：1.0～10 $\text{h}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{oil}$ 比：1～3 $\text{mol/mol}$ の反応条件下に接触させて、水素化脱硫と同時に異性化を行なう。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第324242号
受付番号	59901116110
書類名	特許願
担当官	椎名 美樹子 7070
作成日	平成11年11月24日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	590000455
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
【氏名又は名称】	財団法人石油産業活性化センター

【特許出願人】

【識別番号】	000105567
【住所又は居所】	東京都港区芝浦1丁目1番1号
【氏名又は名称】	コスモ石油株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100070161
【住所又は居所】	東京都中央区佃二丁目1番1号 センチュリーパークタワー311 須賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	須賀 総夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [590000455]

1. 変更年月日 1995年11月 2日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号  
氏 名 財団法人石油産業活性化センター

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 0 5 5 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号  
氏 名 コスモ石油株式会社

